

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-7309

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>  
C 08 F 220/58識別記号  
MND庁内整理番号  
7242-4 J  
9048-3 B  
9048-3 B

⑬公開 平成4年(1992)1月10日

D 06 M 15/29  
15/263

※

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全9頁)

⑭発明の名称 水溶性共重合体分散剤及び乳化重合法

⑯特 願 平2-106415

⑰出 願 平2(1990)4月24日

⑱発 明 者 加 藤 直 行 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社内

⑱発 明 者 塚 本 健 夫 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社内

⑱発 明 者 鈴 木 直 孝 三重県四日市市川尻町1000番地 三菱油化バーデイツシエ株式会社内

⑲出 願 人 三菱油化バーデイツシエ株式会社 三重県四日市市川尻町1000番地

⑳代 理 人 弁理士 中谷 守也  
最終頁に続く

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

水溶性共重合体分散剤及び乳化重合法

## 2. 特許請求の範囲

(1) (a) (メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドのN-アルキル誘導体及び(メタ)アクリルアミドのN-アルキロール誘導体から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を1〜40重量%、(b) 3〜5個の炭素原子を有するモノオレフィン性不飽和カルボン酸の単量体単位を3〜40重量%、(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数は1〜9)、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニル、(メタ)アクリロニトリル及び飽和カルボン酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種の単量体単位を96〜50重量%、並びに(d) 前記(a)〜(c)の単量体単位以外の単量体単位を0〜10重量%含有する共重合体にアルカリを添加して水溶化させてなる水溶性共重合体分散剤。

(2) 請求項1に記載の水溶性共重合体分散剤を分散剤として使用してN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを0.5〜8重量%含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させる乳化重合法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、水溶性共重合体分散剤、及び同水溶性共重合体分散剤を分散剤として用いるN-アルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物の乳化重合法に関する。本発明の水溶性共重合体分散剤を用いてN-アルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物を乳化重合して得られる重合体水性分散物は、たとえば木材、金属、紙、繊維製品、スレート及び各種の合成樹脂成形物等に対して耐ブロッキング性、耐薬品性、耐溶剤性等に優れた架橋塗膜等を与えることができる。特に、衣料用コーティング剤やカーベットのバックング剤に用いると、優れた繊維固着性を有し、耐水

性、耐洗濯性及びドライクリーニング性も良好な架橋塗膜を与えることのできる潜在架橋性の水性分散物である。

(従来技術)

衣料のコーティング剤やカーベットのバッキング剤は、衣料やカーベットの繊維間の固着や風合の調整等の目的に使用されるが、耐水性や耐クリーニング性を付与させるために、架橋性でなければならない。そのために、N-アルキロール(メタ)アクリルアミドを含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させて得られる共重合体水性分散物が使用されている。

そして従来のN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させて共重合体水性分散物を製造する場合の乳化剤には、いわゆるアニオン性やノニオン性の乳化剤が使用されていたが、その際に得られる重合体水性分散物は、その含有する乳化剤に起因して、耐水性に劣る皮膜等を与える欠点があつた。

キロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物を乳化重合する方法を提供することを目的とするものである。

(課題の解決手段)

本発明の水溶性共重合体分散剤は、(a) (メタ)アクリルアミド、(メタ)アクリルアミドのN-アルキル誘導体及び(メタ)アクリルアミドのN-アルキロール誘導体から選ばれた少なくとも1種の単量体単位を1~40重量%、(b) 3~5個の炭素原子を有するモノオレフィン性不飽和カルボン酸の単量体単位を3~40重量%、(c) (メタ)アクリル酸アルキルエステル(アルキル基の炭素数は1~9)、ビニル芳香族化合物、ハロゲン化ビニル、(メタ)アクリロニトリル及び飽和カルボン酸ビニルエステルから選ばれた少なくとも1種の単量体単位を96~50重量%、並びに(d) 前記(a)~(c)の単量体単位以外の単量体単位を0~10重量%含有する共重合体にアルカリを添加して水溶化させてなる水溶性共重合体分散剤である。

他方、本発明者等は、さきに、アルデヒド基又はケトン基を有するアルカリ可溶性共重合体を分散剤として乳化重合させて得られる共重合体水性分散物に、分子中に2個以上のヒドラジン残基を有するヒドラジン誘導体を配合した潜在架橋性の重合体水性分散物を提案したが(特開昭58-104902号公報、特開昭64-48801号公報参照)、この場合の架橋反応はカルボニル基とヒドラジン残基との縮合反応によるものであり、耐水性に優れた塗膜等を与えることができるが、その皮膜等が耐ドライクリーニング性に必ずしも充分であるといえない。

(発明の課題)

本発明は、N-アルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物等の乳化重合用分散剤として用いた場合に、耐水性、耐洗濯性及び耐ドライクリーニング性等に優れた架橋皮膜等を与えることのできる重合体分散物が得られる水溶性共重合体分散剤を提供すること、及び同水溶性共重合体分散剤を用いてN-アル

また、本発明の乳化重合方法は、前記の本発明の水溶性共重合体分散剤を分散剤として使用してN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを0.5~8重量%含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させる方法である。

本明細書に記載の「(メタ)アクリルアミド」とは、アクリルアミドとメタクリルアミドとの総称であり、「(メタ)アクリル酸」とは、アクリル酸とメタクリル酸との総称であり、さらに「(メタ)アクリロニトリル」とは、アクリロニトリルとメタクリロニトリルとの総称であり、その他これらに準じる。

本発明の水溶性共重合体分散剤の調製に用いられる共重合体の単量体単位(a)を形成せしめる単量体としては、たとえばアクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドのN-アルキル誘導体(たとえばN-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド等)、メタクリルアミドのN-アルキル誘導体(たとえばN-メチルメタクリルアミド、N-エチルメタクリ

ルアミドなど)、アクリルアミドのN-アルキロール誘導体(たとえばN-メチロールアクリルアミド、N-エチロールアクリルアミドなど)、メタクリルアミドのN-アルキロール誘導体(たとえばN-メチロールメタクリルアミド、N-エチロールメタクリルアミドなど)等があげられる。これらの単量体単位(a)は、その共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

単量体単位(a)の共重合体中の含有量は1~4の重量%である。その含有量が1重量%より少ないと、分散剤の架橋性が低下するため、その分散剤を用いてN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを0.5~8重量%含有する不飽和単量体混合物(以下、単に「不飽和単量体混合物」と略称することがある。)を乳化重合させて得られる共重合体水性分散物の架橋皮膜等(以下、「塗膜」ということがある。)は、耐水性及び耐ドライクリーニング性が低下する。また、その含有量が4の重量%より多くなると、共重合体水性分散物の重合体粒子径が大き

なり、そのために皮膜の耐水白化性が低下する傾向を示す。

また、同共重合体中の単量体単位(b)を形成せしめる単量体は、3~5個の炭素原子を有するモノオレフィン性不飽和カルボン酸であり、そのカルボン酸はモノカルボン酸であつても、ジカルボン酸であつてもよい。その好ましい単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、マレイン酸などがあげられる。これらの単量体単位(b)は、共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

単量体単位(b)の共重合体中の含有量は3~4の重量%である。その含有量が3重量%より少ないと、共重合体がアルカリ添加によつても十分な水溶性を示さず、分散剤としての効果を発揮できなくなる。また、その含有量が4の重量%より多くなると、それを分散剤として用いて乳化重合して得られる重合体水性分散物の粒子径が大きくなり、乳化液より形成される皮膜の耐水白化性が低下する。

また、同共重合体の単量体単位(c)を形成せしめる単量体としては、アクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1~9のアルキルエステル(たとえばアクリル酸若しくはメタクリル酸のメチル、エチル、イソプロピル、n-プロピル、n-ブチル、イソブチル、t-ブチルなどのエステル)、ビニル芳香族化合物(たとえばスチレン)、ハロゲン化ビニル(たとえば塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデンなど)、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、飽和カルボン酸ビニルエステル(たとえば酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなど)、ブタジエンなどがあげられる。特に好ましいその単量体はアクリル酸若しくはメタクリル酸の炭素数1~9個のアルキルエステル、及び酢酸ビニルである。これらの単量体単位(c)は、共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

単量体単位(c)の共重合体中の含有量は96~50重量%である。その含有量が50重量%より少なくなると、(a)及び(b)の単量体単位

の含有量が相対的に増大し、皮膜の耐水性が低下する。また、その含有量が96重量%より多くなると、(a)及び(b)の単量体単位の含有量が相対的に低下するので好ましくない。すなわち(a)単量体単位の含有量の低下により皮膜は架橋密度が低下して、耐水性や耐ドライクリーニング性を確保できなくなるし、(b)単量体単位の含有量の低下により、共重合体がアルカリの添加によつても水溶性にならず、分散剤としての効果を発揮できなくなる。

さらに、同共重合体の単量体単位(d)は、前記の単量体単位(a)~(c)以外の単量体単位であり、この単量体単位(d)は含有量が0~10重量%であつて、必須成分ではない。

この単量体単位(d)を形成せしめる単量体としては、たとえばモノオレフィン性不飽和スルホン酸(たとえばビニルスルホン酸、メチルアクリルアミドプロパンスルホン酸など)、及びヒドロキシ基含有単量体(たとえば2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシブ

ロビルアクリレートなど)等があげられる。これらの単量体(d)は、その共重合体中に2種以上含まれていてもよい。

以上述べた単量体単位(a)~(d)を、上記したそれぞれの割合で含有する共重合体に、アルカリを添加すると、同共重合体中のカルボキシ基が部分的に又は完全に中和されて水溶性共重合体となり、この水溶性共重合体は分散剤として優れた効果を発揮する。その共重合体の水溶化のために添加されるアルカリは、無機の水溶性アルカリ(たとえば水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなど)、水に溶解してアルカリ性を示す無機塩類(たとえば炭酸水素ナトリウム、ピロリン酸ナトリウムなど)は勿論のこと、それ以外のアンモニウム水や有機アミンなどが使用できる。なお、共重合体中へのアルカリの添加は、必ずしも共重合体形成後である必要がなく、場合によつては単量体単位(b)を形成せしめるための共重合前の単量体にアルカリを添加して中和させておいてから、共重合を行なわせてもよい。

また、その乳化重合させるN-アルキロール(メタ)アクリルアミド含有不飽和単量体混合物中の他の単量体としては、たとえばスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、クロロスチレンなどの芳香族ビニル単量体；アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸；アクリル酸アミド、メタクリル酸アミドなどの不飽和カルボン酸アミド；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸ブチルなどのアクリル酸アルキルエステル；メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチルなどのメタクリル酸アルキルエステル；塩化ビニル、臭化ビニル、塩化ビニリデン等のハロゲン化ビニル；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニルなどのビニルエステル；ブタジエン、イソブレンなどの共役ジエン；及びエチレンなどがあげられる。これらの他の単量体は、製品重合体水性分散体の用途等に応じて適宜に選択使用され、通常は2種以上を併用して共重合させることが多い。

本発明の乳化重合は、上記の特定の水溶性共

重合体分散剤を分散剤として用いて、N-アルキロール(メタ)アクリルアミド、すなわちN-アルキロールアミド及び/又はN-アルキロールメタクリルアミドを0.5~8重量%含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させる方法である。このN-アルキロール(メタ)アクリルアミドは、生成重合体が架橋性であるために必要な成分(必須成分)であり、特にN-メチロールアクリルアミド及びN-メチロールメタクリルアミドが好ましい。

この場合の乳化重合させる不飽和単量体混合物中のN-アルキロール(メタ)アクリルアミドの含有量は、前記したとおり0.5~8重量%であるが、衣料用のコーティング剤やカーベットのバッキング剤等として適する重合体水性分散物を目的とするときには、その含有量は1~6重量%が好ましい。

この場合の乳化重合させる不飽和単量体混合物中のN-アルキロール(メタ)アクリルアミドの含有量は、前記したとおり0.5~8重量%であるが、衣料用のコーティング剤やカーベットのバッキング剤等として適する重合体水性分散物を目的とするときには、その含有量は1~6重量%が好ましい。

重合体分散剤を分散剤として用いる以外は、常法にしたがって行なわせればよく、勿論、その際に重合開始剤が使用されるし、その特定の分散剤に、場合によつてはさらに他の乳化剤や他の分散剤を併用することも可能である。

その開始剤としては、たとえば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどの過硫酸塩、過酸化水素、ベンゾイルパーオキシド、クメンハイドロパーオキシドなどの過酸化物、アゾビスイソブチロニトリルなどが用いられ、特に水溶性開始剤、及び上記の開始剤に還元成分を組合わせたレドックス型開始剤が好ましい。

また、その併用できる乳化剤としては、たとえば高級アルコール硫酸エステル塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルサルフェート塩、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテルサルフェート塩などの陰イオン性界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェノールエーテル、エチレンオキシドブ

ロビレンオキサイドブロックコポリマー、ソルビタン誘導体等の非イオン性界面活性剤があげられる。

また、本発明の乳化重合において用いられる上記の特定の分散剤には、場合によつては他の分散剤、たとえばポリビニルアルコールやヒドロキシエチルセルロース等を併用できるが、他の分散剤を多量に併用すると、得られる重合体分散体の優れた特性が損なわれるので、最少限の併用量にとどめるのが望ましい。

その乳化重合の温度条件は、格別の制限がないが、通常、40〜98℃、好ましくは60〜90℃である。

なお、本発明の乳化重合法においては、その分散剤として用いるアルカリ添加により水溶化させた水溶性共重合体分散剤は、酸性領域において分散性能が低下するので、そのような場合には特別の配慮が必要になる。たとえば、本発明の乳化重合を、アクリル酸やメタクリル酸などの不飽和カルボン酸単量体を用いて実施する

るので、成膜性が著しく良好であり、かつ形成される皮膜は、前記の架橋と相まつて耐水性、特に耐水白化性に著しく優れている。そのため、この重合体水性分散物は、特に衣料用コーティング剤、カーペットパッキング剤、不織布バインダーなどとして好適に使用できる。また、この乳化重合体液にメラミンや尿素系のアミン系架橋剤を加えると、さらに強い皮膜が得られる。

#### (実施例等)

以下に、実施例、比較例及び実験例をあげてさらに詳述する。これらの例に記載の「部」及び「%」は、特に付記しない限り重量基準による。

#### 実施例 1

この例は水溶性共重合体分散剤の例である。

温度調節器、いかり型攪拌機、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素導入管を備えた反応容器内を窒素ガス置換したのち、これにブチルセロソルブ200部を装入した。

場合、或いは開始剤として過硫酸塩を用いて実施する場合等においては、重合反応系が酸性領域に傾きやすく、乳化が不安定になることがあるので、そのような場合には重合反応系にアルカリを添加して安定化させるのが望ましい。

本発明の乳化重合法で得られる重合体水性分散物は、その乳化重合において用いた水溶性共重合体分散剤が含まれているが、加熱することによつてその水溶性共重合体分散剤のアミド基若しくはそのN-アルキロール基と、重合体水性分散物中の重合体粒子のN-アルキロール基とが架橋反応を起して、その分散剤が水不溶性のものとなる。さらに、重合体水性分散物中の重合体粒子のN-アルキロール基の自己縮合やN-アルキロール基とアミド基の架橋反応によつて強固な三次元架橋が形成される。そのため、この重合体水性分散物から形成される皮膜は、耐ブロッキング性、耐溶剤性(耐ドライクリーニング性)等に優れている。また、その重合体水性分散物は、その重合体粒子が微細であ

別に、供給物Ⅰ、及び供給物Ⅱとして、下記の組成物を用意した。

#### 供給物Ⅰ

メタクリルアミド	2 / 部
アクリル酸	9 部
アクリル酸メチル	90 部
アクリル酸ブチル	30 部

#### 供給物Ⅱ

ブチルセロソルブ	100 部
アゾビスイソブチロニトリル	6 部

次いで、反応容器内を80℃に加熱して攪拌しながら、これに供給物Ⅰ及び供給物Ⅱを均一に連続的に3時間かけて添加し反応させ、その添加終了後にさらに1時間、80℃に保つて重合反応を終了させた。重合生成物を室温に冷却して共重合体のブチルセロソルブ溶液を得た。

得られた共重合体の共重合組成、すなわち各単量体単位の含有量は表1に示すとおりであつた。

次いで、上記の共重合体溶液からロータリー

エバポレーターで有機溶剤のブチルセロソルブをほぼ完全に留去させたのち、水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、さらに水で希釈して、濃度20%の水溶性共重合体分散剤の水溶液を得た。

#### 実施例2～3

これらの例は水溶性共重合体分散剤の例である。

単量体の種類及び使用量を種々に変更し、そのほかは実施例1の方法に準じて重合反応させ、表1に示す各共重合体組成の重合体溶液を製造し、さらに得られた各共重合体溶液から実施例1の方法に準じて、各水溶性共重合体分散剤の水溶液を得た。その詳細は表1に示す。

#### 実施例4

この例は水溶性共重合体分散剤の例である。

実施例1で用いたのと同様の反応容器内を窒素ガス置換したのち、これに水200部、及びラウリル硫酸ソーダ1部を装入した。

別に、供給物I、及び供給物IIとして、それ

ぞれ下記の組成物を用意した。

#### 供給物I

水	45部
ラウリル硫酸ソーダ	0.5部
メタ重亜硫酸ソーダ	0.5部
N-メチロールアクリルアミド(40%水溶液)	75部
メタクリル酸	15部
メタクリル酸メチル	45部
酢酸ビニル	60部

#### 供給物II

水	50部
過硫酸ナトリウム	2部

次いで、反応容器内を85℃に加熱しながら、これに供給物I、及び供給物IIを均一に連続的に3時間かけて添加した。その添加終了後、反応容器内を90℃に昇温し、その温度で1.5時間保つて重合反応を終了させた。重合反応終了後、室温に冷却して共重合体の水性分散液を得た。

この共重合体の共重合組成は表1に示すとおりであつた。

得られた共重合体分散液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて中和し、水溶性共重合体分散剤水溶液を得た。この分散剤の詳細は表1に示した。

#### 比較例1

この例は、比較のための水溶性共重合体分散剤の例である。

実施例1の共重合体の製造に用いたのと同じ反応容器内を窒素ガス置換したのち、これに水200部を装入した。

別に、供給物I及び供給物IIとして、下記の組成物をそれぞれ用意した。

#### 供給物I

水	100部
アクリル酸	60部
アクリル酸メチル	90部

#### 供給物II

水	100部
---	------

#### 過硫酸カリウム

2.5部

次いで、反応器内を90℃に加熱・攪拌しながら、これに供給物I及び供給物IIをそれぞれ連続的に均一に3時間かけて添加した。その添加終了後さらに1時間90℃に保つて重合反応を終了させた。

重合反応生成物を冷却後、水で希釈して共重合体分散剤の水溶液とした。この分散剤水溶液の詳細は表1に示すとおりであつた。

以下余1

表

例	共 重 合 体 分 散 剤 調 製 例					比較例1
	実施例1 ブチルセロ ソルブ	実施例2 ブチルセロ ソルブ	実施例3 イソプロピル アルコール	実施例4 水		
重合用溶媒又は分散媒	メタクリルアミド	14	10	—	—	—
	N-メタロールアクリルアミド	—	5	5	20	—
	アクリル酸	6	—	8	—	40
	メタクリル酸	—	10	—	10	—
	アクリル酸メチル	60	—	42	—	60
	メタクリル酸メチル	—	55	—	30	—
	アクリル酸ブチル	20	20	10	—	—
	酢酸ビニル	—	—	35	40	—
共 重 合 体 組 成 ( 重 量 % )						
分散剤	中和に使用したアルカリ	NaOH	アンモニア	NaOH	NaOH	(なし)
	分散剤水溶液濃度 (%)	20	20	20	20	20

## 実施例5

この例は乳化重合の例である。

温度調節器、いかり型攪拌機、還流冷却器、供給容器、温度計及び窒素ガス導入管を備えた反応容器内に、水300部及び実施例1で製造された共重合体分散剤水溶液（濃度20%）を装入した。

別に、供給物I及び供給物IIとして、下記の組成物をそれぞれ用意した。

## 供給物I

メタクリル酸メチル	220部
アクリル酸2-エチルヘキシル	170部
N-メチロールメタクリルアミド	10部

## 供給物II

水	120部
過硫酸ナトリウム	2.5部
水酸化ナトリウム	0.8部

次いで、反応器内を窒素ガス置換したのち、供給物Iの1/10量を装入して90℃に加熱し、さらに供給物IIの1/10を装入した。次

いで、残りの供給物I及び供給物IIを同時に少量ずつ3～3.5時間かけて反応容器に供給して重合反応させた。その供給終了後に、なお1.5時間90℃に保つて反応させた。次いで、反応容器内を室温に冷却し、アンモニア水を加えて反応生成物のPHを7～8に調整し、重合体水性分散物を得た。

この乳化重合において用いた単量体の種類及びその量、分散剤水溶液の種類及びその量は表2に示すとおりであり、また得られた重合体分散物の固形分濃度及び平均粒子径は表2に示すとおりであつた。

## 実施例6～8

## 比較例2～3

これらの例は乳化重合の例である。

使用分散剤及び使用単量体を表2に示すように変更し、そのほかは実施例5の方法に準じて乳化重合させた。

得られた重合体水性分散物の固形分濃度及び平均粒子径は表2に示すとおりであつた。

表

2

例			実 施 例				比 較 例	
			5	6	7	8	2	3
乳 化 重 合 条 件	分散剤水溶液の種類（重量部）		実施例1 （20）	実施例2 （20）	実施例3 （30）	実施例4 （30）	比較例1 （20）	* 1
	単 量 体 （ 重 量 部 ）	スチレン	—	110	190	—	110	—
		メタクリル酸メチル	220	100	—	210	100	220
		アクリル酸ブチル	—	170	190	180	170	—
		2-エチルヘキシルアクリレート	170	—	—	—	—	170
		N-メチロールメタクリルアミド	10	—	10	4	—	10
		N-メチロールアクリルアミド	—	16	—	6	16	—
		アクリルアミド	—	—	5	—	—	—
	アクリル酸	—	4	5	—	4	—	
	生成重合体水性分散物							
固形分濃度（重量％）			50	48	48	45	50	50
平均粒子径（μ）* 2			0.1	0.12	0.15	0.12	0.3	0.1

表2の注

\*1... p-ノニルフエノールのエチレンオキサイド20モル付加物硫酸半エステルのナトリウム塩の35重量%水溶液と、p-ノニルフエノールのエチレンオキサイド25モル付加物の20重量%水溶液との重量比15/10の混合物を25重量部使用した。

\*2... 電子顕微鏡観察によつて測定。

## 実験例1~6

実施例5~8、及び比較例2~3の各乳化重合によつて得られた重合体水性分散物を、ガラス板上に厚さ200 $\mu$ の乾燥皮膜が得られるように塗布し、20℃で3日間乾燥させたのち、ガラス板からひきはがして得た皮膜を120℃で30分間加熱硬化させた。得られた硬化皮膜を5cm×5cmの大きさに切断したものを試験片として用いて、下記の物性試験を行なつた結果は、表3にそれぞれ示すとおりであつた。

## ① 耐水白化性

試験片を20℃の水に48時間浸漬した後の白化を目視により観察し評価した。

## ② 耐温水白化性

試験片を60℃の水に24時間浸漬した後の白化を目視により観察し評価した。

## ③ 吸水率

試験片を60℃の水中に24時間浸漬してから取出した後の重量増加率を、吸水率として評価した。

## ④ 耐溶剤性

試験片を20℃でパークロロエチレン中に24時間浸漬してから取出した後の辺の膨張率を測定し、耐溶剤性の評価とした。

## ( 発明の 効果 )

本発明の水溶性共重合体分散剤を分散剤として用いてN-アルキロール(メタ)アクリルアミドを含有する不飽和単量体混合物を乳化重合させて得られる重合体分散物は、耐水性及び耐溶剤性に優れた架橋皮膜を与えることができる。

特許出願人 三菱油化パーデイツシエ株式会社

代 理 人 弁 理 士 中 谷 守 也



表 3

実 験 例	1	2	3	4	5	6
	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8	比較例2	比較例3
乳 化 重 合 体 水 性 分 散 物	白化なし	白化なし	白化なし	白化なし	白化大	白化中
耐水白化性	白化小	白化小	白化小	白化小	白化大	白化大
耐温水白化性	1.2	0.7	0.6	1.3	3.2	5.4
吸水率 (%)	1.3	1.9	1.4	2.1	5.1	4.8
耐溶剤性 (%)						
皮 膜 物 性						

第1頁の続き

⑤Int. Cl. <sup>5</sup>

B 01 F 17/52

C 08 F 2/24

8/44

220/58

D 06 M 15/263

15/29

識別記号

MBT

MHV

MNG

庁内整理番号

6345-4G

7107-4J

8016-4J

7242-4J